

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-060744  
(43)Date of publication of application : 26. 02. 2002

---

(51) Int. Cl. C09K 11/06  
H05B 33/10  
H05B 33/14  
H05B 33/22

---

---

(21)Application number : 2000-250243 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK  
(22)Date of filing : 21. 08. 2000 (72)Inventor : OGATA NAOYA  
KAWABE YUTAKA  
KOYAMA TAMAMI  
MUROFUSHI KATSUMI  
HOSODA KIICHI  
ITO NAOKO  
SHIRANE HIROO

---

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING THE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new fundamental material to be used in an organic electroluminescent element enabling various functional molecules (e.g. dye, carrier-transportable molecule) to be easily incorporated thereinto and performances such as luminous efficiency thereof to be improved.

SOLUTION: The objective organic electroluminescent element having various functions and exhibiting high luminous efficiency is obtained by laminating layers each containing DNA or a derivative thereof.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60744

(P2002-60744A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	B
33/22		33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-250243 (P2000-250243)

(22) 出願日 平成12年8月21日 (2000.8.21)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 緒方 直哉

東京都杉並区阿佐谷北六丁目29番6号

(72) 発明者 川辺 豊

北海道千歳市日の出三丁目8番5号

(72) 発明者 小山 珠美

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 様々な機能分子（色素、キャリア輸送性分子等）を容易に組み込むことができ、かつ発光効率等の性能を向上させることが出来る有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる新規基本材料を提供すること。

【解決手段】 DNA或いは、DNA誘導体を含む層を積層することにより、種々の機能を有し、かつ、高い発光効率を示す有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】核酸および／または核酸誘導体を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 2】DNA および／または DNA 誘導体を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 3】機能分子が挿入または結合された、DNA および／または DNA 誘導体を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 4】リン酸基部分が第四級アンモニウム塩である DNA 誘導体を含むことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 5】機能分子が色素またはキャリア輸送性分子であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 6】核酸および／または核酸誘導体を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】DNA および／または DNA 誘導体を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】機能分子が挿入または結合された、DNA および／または DNA 誘導体を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】リン酸基部分が第四級アンモニウム塩である DNA 誘導体を含むことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】機能分子が色素またはキャリア輸送性分子であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】請求項 1～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含む薄膜層を積層していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】薄膜層の厚さが 5 nm から 15  $\mu$ m である請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】少なくとも、陽極、請求項 11 または 12 に記載の薄膜層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】少なくとも、陽極、請求項 11 または 12 に記載の薄膜層、発光層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】少なくとも、陽極、ホール輸送層、請求項 11 または 12 に記載の薄膜層、発光層、電子輸送層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】少なくとも、陽極、ホール輸送層、請求

項 11 または 12 に記載の薄膜層、発光層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 17】少なくとも、陽極、請求項 11 または 12 に記載の薄膜層、発光層、電子輸送層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 18】薄膜層が発光層と接触していることを特徴とする請求項 11～17 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】薄膜層が発光することを特徴とする請求項 11～18 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 20】支持基板がガラスまたは合成高分子からなることを特徴とする請求項 6～19 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 21】DNA および／または DNA 誘導体を含む薄膜層を溶液加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 22】DNA および／または DNA 誘導体を含む薄膜層を溶融加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 23】機能分子が挿入または結合された、DNA および／または DNA 誘導体を含む薄膜層を溶液加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 24】機能分子が挿入または結合された、DNA および／または DNA 誘導体を含む薄膜層を溶融加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機物質の電界発光現象を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】AV 機器、コンピュータ、携帯電話などに用いられる表示デバイスの重要性は、今後これまでに増してゆくと考えられ、その流れは大きく二つに分けられる。即ち、第一は大画面、高品位化への指向、第二はパーソナルユーズへの指向である。特にパーソナルユーズへの指向は今後爆発的に伸びると予測されており、この場合は、コンパクトで軽いということが不可欠である。この条件を満足する表示デバイスとして液晶デバイス、有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）素子などの技術があげられる。液晶デバイスの場合には光線利用率が低くなるというデバイスの構造上の限界が指摘されており、次世代デバイスとしては発光効率の高い有機 EL 素子が注目を集めている。しかしながら、有機

EL素子の技術に関しても、寿命や効率のさらなる向上、より鮮やかな色調、真空系を使わないファブリケーションプロセスなど、改良すべき点も多く、新たな素材や色素の研究開発が今後ますます必要になっていくと考えられる。

【0003】有機EL素子の発光材料は大別すると低分子の色素分子から成るものと、共役構造を有する導電性高分子から成るものがある。

【0004】有機EL素子に電界が印加されると陽極からはホール（正孔）が注入され、陰極からは電子が注入される。有機EL素子は、この電子とホールが発光層において再結合する際に放出されるエネルギーによって分子励起子が形成され、それが基底状態に戻るときに放出される蛍光を利用したものである。現象の素過程は理論的に十分に解明されたとはいえないものの、こうした両電極からの正負のキャリアの注入、有機薄膜中のキャリアの移動と再結合、一重項励起状態の生成、発光へと至る一連の過程は、有機EL素子の基本的な発光機構として広くその妥当性が認められており、その機構を応用した有機EL素子は工業的にほぼ実用レベルに達している。

【0005】今後の展開としては、更なる高機能化を図るために、有機EL素子の各層間で進行している反応機構の解明と理論に基づく改良を加えることが必要になってきている。

\*【0006】基本的な有機EL素子は、（透明）基板、陽極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、陰極が順次積層された構造を有している。ただし、各機能を果たす層が一層とは限らず、複数であったり、省略されたりする場合もある。また、二つ以上の層の機能を一つの層でカバーしている場合もある。さらに、別の機能を有する層を含んでいる場合もある。

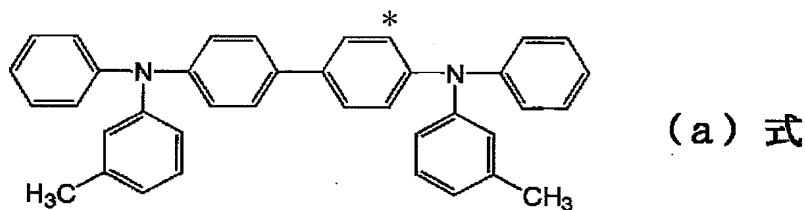
【0007】素子基板としては、現在最も一般的に用いられている石英ガラス基板の他、ポリエチレンテレフタレートのようなポリマーを用いたフレキシブルな基板も検討されている。

【0008】陽極材料としては、仕事関数の大きな（概ね4.0eV以上）金属や電気伝導材料が用いられ、一般には、酸化インジウムスズ（ITO）が用いられることが多い。

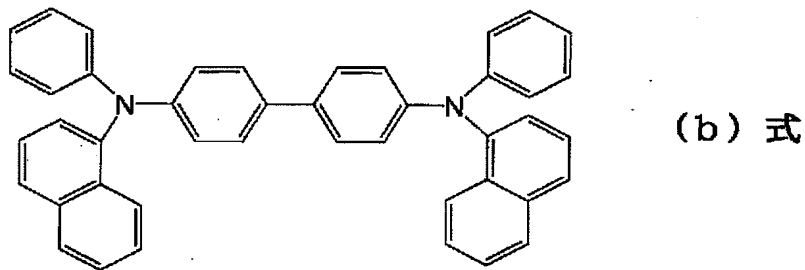
【0009】ホール輸送層の材料としては、例えば下記（a）式で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下、TPD）、下記（b）式で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下、NPD）等のジアミン誘導体が用いられる。

【0010】

【化1】



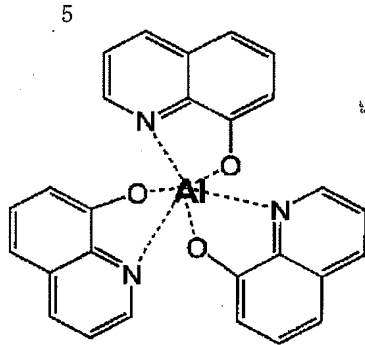
【化2】



発光層の材料として例えば、下記（c）式で示されるトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alq3と略称する）が、よく用いられている。

【0011】

【化3】



(c) 式

電子輸送層の材料として例えば、上記Alq3を含む金属キレート化合物、またはベンゾオキサゾールまたはベンゾチアゾールなどが用いられる。

【0012】陰極材料としては、例えば、マグネシウム、またはマグネシウムと銀との合金、またはアルミニウムとリチウムの合金が用いられている。

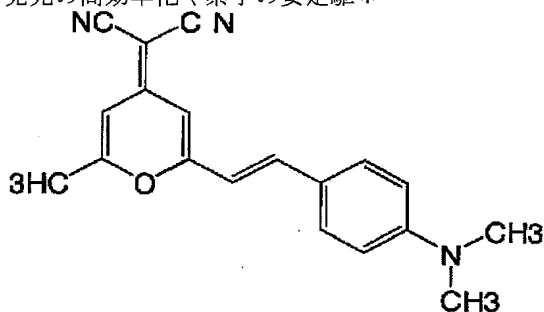
【0013】有機EL素子の技術革新は、既述のように高性能化、多色化、高発光効率化、長寿命化、安定性の向上といった方向に進んでおり、素子基板の組成も含め、材料合成とデバイス物理の両方の観点から検討されている。例えば、素子の発光の高効率化や素子の安定駆\*

\* 動および寿命の向上、或いは発光波長を変えたりするために、発光層に色素をドーブ、分散したり、或いはブロック層を設けるといった工夫がなされている。

【0014】この場合のドーピング材料としては、例えば、下記(d)式で表される4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)4H-ピラン(DMC)、または下記(e)式で示されるルブレンが用いられる。

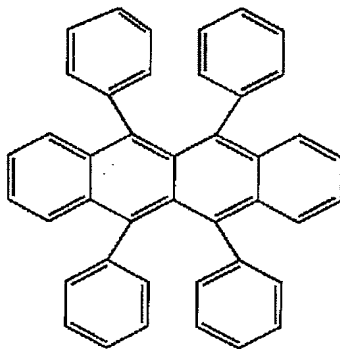
【0015】

【化4】



(d) 式

【化5】



(e) 式

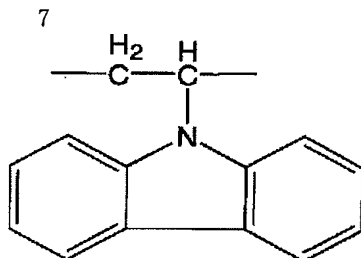
また、有機EL素子を構成する新しい材料として、低分子材料よりも機械的強度が高く、耐熱性及び基材への付着性に優れているポリマーを用いることが研究されている。下記(f)式で示されるポリビニルカルバゾール

(以下、PVKと略称する。)をホール輸送層の構成材料として用いた有機EL素子では電極からPVKの層へ

電荷が注入されるのに伴って、PVKから青色発光が生じることが確認されている。この為、このポリマーを、発光層を構成する発光材料として用いることも検討されている。

【0016】

【化6】



(f) 式

有機EL材料として用いる導電性高分子にはポリ（フェニレンビニレン）、ポリ（3-アルキルチオフェン）、ポリ（9,9-ジアルキルフルオレン）、ポリパラフェニレンなどが知られている。その後も更に側鎖を工夫することにより、溶媒に可溶で発光効率がよく製膜性の良い有機EL素子材料に適した多くの導電性高分子が研究開発されている。

【0017】有機EL素子に使用される発光材料として低分子の有機色素や、金属錯体をポリマーマトリクス中に有機溶媒を用いて分散するいわゆる分子分散ポリマーがある。この分子分散ポリマーでは分散された有機色素や金属錯体間の分子間力が抑えられるため、薄膜積層型有機EL素子のホール輸送層からの熱や湿度による有機色素、金属錯体の再結晶化を防ぐ上で有効である。この分子分散ポリマー系では、何種類もの低分子材料を分散できる為、発光の多色化が容易で、白色発光も得られる。また、分子分散ポリマーは製作工程が単純で、低コストで生産できる。しかしながら分子分散ポリマー型有機EL素子は、一般に素子全体で発光するため、その発光効率を向上させるためには、発光層へのキャリアの注入効率を低減せず、注入された電子とホールの両キャリア、さらには生成した励起子の閉じ込めを有効に行う必要がある。したがって、分子分散ポリマー型有機EL素子の発光効率を増大させるには高い蛍光量子収率を持つ有機色素や金属錯体などの低分子分散材料の合成、さらには電子或いはホールに対するブロック層の設置とその材料の合成・探索が重要である。

【0018】製法プロセスに関しては、真空系を使わないファブリケーションプロセスが望まれており、この点でも今後更なる改良が加わっていくものと思われる。

【0019】有機EL素子では、こうした相当数の検討が加わることで、低電圧で発光し、薄型で柔軟、且つコントラストや視野角の点で優れた素子の実現が期待されているが、実用上の問題点は多々残されている。

【0020】例えば、C. W. Tang, S. A. Van Slyke及びC. H. ChenによりJ. Appl. Phys. 65, 3610 (1989)に記載されている有機EL素子は可視スペクトルの全ての部分における発光バンドを有することが示されている。このような有機EL素子は多色またはRGB発光ディスプレイに適用でき、さらに、単純で様な光、文字と数字およびドットマトリクスによるディスプレイ、高解像度ディスプレイへ使用することが出来る。ただし、所望の多色効

果を達成する為には、異なる発光バンドを有する画素を基体上で互いに隣接させて処理製造しなくてはならない。これにはパターン化工程が必要であるが、この工程は現時点では実験室規模に於いてさえも実施するのが極めて困難である。

【0021】表示デバイスに多色効果を発現させるためには異なる色ごとに有機EL素子を配置するパターン化の必要性とその困難なことは上記で述べたが、さらに、異なる色を発光する隣接した有機EL素子間でクロストークが生じるという問題点もある。

【0022】多色発光及び／または異なるパターン化という複雑性を有する有機EL発光デバイスを、発光層と電極と付加層（ホール、電子輸送層など）を基板上へ順次付着して製造する場合、全ての画素についての全ての加工工程（発光層、輸送層、電極、ブロック層、パターン（レジスト）などの付着）及び用いる色並びに形状のパターンが、決定的な欠陥を有していない必要がある。最終的な表示デバイスについて経済的に許容されうる製造歩留まり及びコストを得るためには、それぞれの加工工程の歩留まりは高いものでなくてはならない。また最終製品であるディスプレイの仕様変更、例えばディスプレイにおける色またはパターンの一つの変更は必然的にコストがかさみ重大なものとなる。

【0023】更に有機EL素子を構成する層の一つについての熱処理は、既に基板上に作製された層、発光パターン、基体自体と適合性が乏しいばかりか、適合性が全くないこともある。

【0024】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の問題点を未然に回避、もしくは少なくとも低減化することができる有機EL素子の新規の基本材料およびその製造方法を提供することを課題とする。即ち、今後登場してくると考えられる様々な機能分子（色素、キャリア輸送性分子等）を容易に有機EL素子に組み込むことができ、且つ発光効率等の諸性能を向上させることが出来る有機EL素子の新規の基本材料及び素子構造を提供することを課題とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明は核酸、核酸誘導体、DNA、DNA誘導体の中から選択された少なくとも1種を含む層（以降DNA層と称する）と接触する2つの層（本発明では陽極側で接触する層を正の接触層、陰極側で接触する層を負の接触層、正負を区別する必要

のないとき単に接触層と称する。)間に電圧をかける事により、DNA層に電荷キャリアが注入され、DNA層或いはその接触層から発光することを特徴とする有機EL素子材料及び有機EL素子に関する。即ち、本発明は、以下の(1)～(24)に示される有機EL素子材料、有機EL素子およびその製造方法に関するものである。

【0026】(1) 核酸および/または核酸誘導体を少なくとも1種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(2) DNAおよび/またはDNA誘導体を少なくとも1種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(3) 機能分子が挿入または結合された、DNAおよび/またはDNA誘導体を少なくとも1種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(4) リン酸基部分が第四級アンモニウム塩であるDNA誘導体を含むことを特徴とする(2)または(3)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(5) 機能分子が色素またはキャリア輸送性分子であることを特徴とする(3)または(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(6) 核酸および/または核酸誘導体を少なくとも1種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7) DNAおよび/またはDNA誘導体を少なくとも1種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(8) 機能分子が挿入または結合された、DNAおよび/またはDNA誘導体を少なくとも1種以上含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(9) リン酸基部分が第四級アンモニウム塩であるDNA誘導体を含むことを特徴とする(7)または(8)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(10) 機能分子が色素またはキャリア輸送性分子であることを特徴とする(8)または(9)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(11) (1)～(5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含む薄膜層を積層していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(12) 薄膜層の厚さが5nmから15μmである(11)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(13) 少なくとも、陽極、(11)または(12)に記載の薄膜層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

(14) 少なくとも、陽極、(11)または(12)に記載の薄膜層、発光層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

(15) 少なくとも、陽極、ホール輸送層、(11)ま

たは(12)に記載の薄膜層、発光層、電子輸送層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

(16) 少なくとも、陽極、ホール輸送層、(11)または(12)に記載の薄膜層、発光層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

(17) 少なくとも、陽極、(11)または(12)に記載の薄膜層、発光層、電子輸送層、および陰極で構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 (18) 発光層と薄膜層が接触していることを特徴とする(11)～(17)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(19) 薄膜層が発光することを特徴とする(11)～(18)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(20) 支持基板がガラスまたは合成高分子からなることを特徴とする(6)～(19)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20 (21) DNAおよび/またはDNA誘導体を含む薄膜層を溶液加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(22) DNAおよび/またはDNA誘導体を含む薄膜層を熔融加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(23) 機能分子が挿入または結合されたDNAおよび/またはDNA誘導体を含む薄膜層を溶液加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

30 (24) 機能分子が挿入または結合されたDNAおよび/またはDNA誘導体を含む薄膜層を熔融加工により下層に付与する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

# 【0027】

【発明の実施の形態】図1は本発明の有機EL素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板1上に陽極2、ホール輸送層3、DNA層4、発光層5、陰極6を順次設けたものである。また、本発明の有機EL素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、ホール輸送層/DNA層/発光層/電子輸送層を設けたもの、更にはDNA層/発光層/電子輸送層、ホール輸送層/発光層/DNA層/電子輸送層、発光層/DNA層/電子輸送層、ホール輸送層/発光層/DNA層、ホール輸送層/DNA層/電子輸送層、DNA層/発光層/電子輸送層のいずれでもよく、或いはDNA層(発光材料を含む)のみを設けるだけでもよい。また、DNA(その誘導体を含む)と発光材料、電子輸送材料、ホール輸送材料がそれぞれ別の層を形成するのではなく、複

数の材料を含むいくつかの層から形成されてもよい。なお、図 1 に示した各層は 1 層であるが、同じ機能の層が 2 つ以上積層されていてもよい。

【0028】以後、本発明を実施形態に沿って説明する。基板 1 上に陽極 2 が接触している構成（図 1）を想定するが、陰極が基板上に接触していても構わない。この場合、各層の積層順が逆になる。

【0029】本発明の基礎となるメカニズムは、以下の通りである。即ち、DNA 層の正の接触層（通常はホール輸送層、ホール輸送層を設けない場合は陽極が該当する）は DNA 層に正の電荷キャリア（ホール）を注入し、DNA 層の負の接触層（一般には発光層、または電子輸送層、それらを設けない時は陰極が該当する）は DNA 層に負の電荷キャリア（電子）を注入する。これらの電荷キャリアは、結合して放射（発光）しながら崩壊する電荷対を形成する。これを達成するために、正の接触層は高い仕事関数を有するように、また負の接触層は低い仕事関数を有するように選択するのが望ましい。従って、負の接触層は回路を介して外部電位を印加することによって DNA 層に対して負にされた時に、DNA 層に電子を注入する事が出来る金属（陰極材料）、発光層または電子輸送層材料から選定される。正の接触層は回路を介して外部電位を印加することによって DNA 層に対して正にされたときに、DNA 層にホールを注入する事が出来る金属（陽極材料）またはホール輸送層材料から選定される。

【0030】本発明の DNA 層に含まれる DNA または DNA 誘導体に必要とされる特性は、非局在化した  $\pi$  電子系による半導体特性、DNA の特徴的構造である螺旋の間に様々な疎水性低分子をインターカレーションする能力、DNA のリン酸基部分に様々な低分子をイオン結合する性質、および DNA（誘導体）骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリアを担持する能力である。これらの特性は DNA 層に DNA と相互作用し得る分子を含ませることで調節する事ができる。即ち、DNA 層自体が発光層、キャリア輸送層、ブロック層、バッファ層などとして適宜機能する。

【0031】また、必要があれば、本発明の DNA 層に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を組み合わせ使用することもできる。

【0032】本発明における陰極材料としてはマグネシウム、カルシウム、スズ、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、及びそれらの合金、例えば、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】電子輸送層材料としては、（ベンゾ）オキサゾール、オキサジアゾール、（ベンゾ）チアゾール、チアジアゾール、トリアゾールなどの含窒素五員環誘導体やトリス（8-キノリノール）アルミニウム錯体など

の金属錯体化合物などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】発光層を設ける場合は、公知の発光材料を使用する事ができ、例えば、ペリレン、テトラフェニルブタジエン、ナフタロイレンベンズイミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、トリス（8-キノリノール）アルミニウム錯体などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】陽極材料としては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウムなど及びそれらの合金、ITO、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物、ポリチオフェンやポリピロールなどの有機導電性ポリマーなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0036】ホール輸送層材料としては、N, Nジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, Nジフェニル-N, N'-(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンなどの芳香族三級アミン誘導体や銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体などが挙げられるが、これらの例に限定されるものではない。

【0037】素子基板としては石英ガラスなどのガラス基板、ポリエチレンテレフタレートのような合成高分子系基板などが使用できる。

【0038】本発明で所望のエレクトロルミネッセンスを生ずるためには、DNA 層は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことが望ましい。なぜならば、そのような欠陥はエレクトロルミネッセンスを妨害するからである。DNA 層は、好適には DNA と界面活性剤の第四級アンモニウム塩から成る複合体であり、単一 または他の適当な公知のポリマーとの混合物から構成することも可能である。

【0039】次に本発明に係る DNA 層について更に詳細に記述する。DNA は二本のポリペプチド鎖が、二重らせん構造を形成した高分子であって、一般にはナトリウム塩として存在し、水溶性である。二重らせんの内部はヘテロ芳香環化合物が平行に積み重なった層構造をとっており、この層間には様々な疎水性化合物が挿入（インターカレーション）出来る事が知られている。

【0040】本発明に用いる DNA の分子量には特に制限はないが、6000~2000 万が好ましく、1 万~10 万がより好ましい。

【0041】本発明の DNA 誘導体としては、DNA に四級アンモニウムを導入したものが、好適に用いられる。これは DNA の負に荷電したリン酸基部分が、正に荷電した第四級アンモニウムと速やかに塩を形成する性質を利用したものである（J. Am. Chem. Soc. 10679, 118 ('96)）。得られた DNA 誘導体の物理的・化学的性質は、DNA の塩基組成及び分子量、らせん含有量および反応に用いた第四級アンモニ

10

20

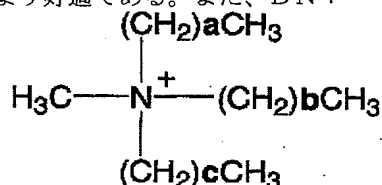
30

40

50

ウム塩の種類により大きく異なるが、有機溶媒に可溶であり、薄い膜を形成できることが本発明に使用する場合の必要条件である。

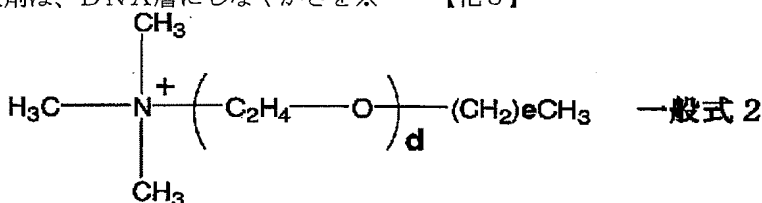
【0042】本発明のDNAの誘導体を構成することができる四級アンモニウム塩としては疎水性の官能基を有する四級アンモニウム塩が好ましい。例として一般式1～4に示す物質が挙げられるが、これらの中では一般式1で示される界面活性剤がより好適である。また、DN\*



一般式1

(式中 a、b、及び c は、0～20 までの整数を示す。)

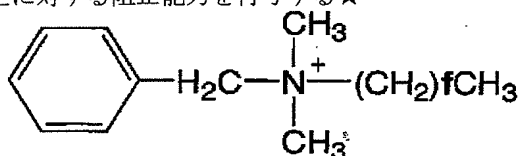
【0044】また、ポリエチレングリコールを含む一般式2で示される界面活性剤は、DNA層にしなやかさを※



一般式2

(式中 d 及び e は、1～20 までの整数を示す。)

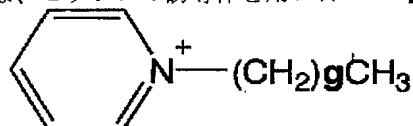
【0046】更に、一般式3で示されるような芳香環を含む界面活性剤は、DNA層膜に剛直性を与え、圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力を付与する★



一般式3

(式中 f は 0～30 までの整数を示す。)

【0048】芳香環を含む四級アンモニウム塩において、一般式4に示したような、ピリジンの誘導体を用い☆



一般式4

(式中 g は 0～20 までの整数を示す。)

【0050】以上4種の四級アンモニウム塩と結合したDNA誘導体は異なる半導体エネルギーギャップを有する。このことは全可視スペクトル部にわたって異なる波長で発光する有機EL素子を構成することを可能とする。

【0051】また、四級アンモニウム塩の脂質部分即ち疎水基部分は色素或いはキャリアのようなものであっても構わない。

\* A と結合してDNA誘導体を形成する化合物は四級アンモニウム塩に限らず、DNAのリン酸基の負電荷と強い親和性を有し、イオン結合を形成する陽電荷であれば特に制限はなく、一般式(1)～(4)の例に限定されるものではない。

【0043】

【化7】

※ 与え、素子の彎曲に伴う亀裂の発生などに良く抵抗する性質を付加するのに適する。

【0045】

【化8】

★ のに適する。

【0047】

【化9】

☆ することも出来る。

【0049】

【化10】

【0052】DNAまたはDNA誘導体に挿入または結合されDNA層に機能を付加する為の機能分子(DNAの二重らせん内に挿入される場合、特にインターカレーターと呼ぶ)は、DNAと相互作用し得る既知の機能分子(色素、キャリア輸送性分子など)を用いることが出来る。即ち、DNAのインターカレーターとして既に良く知られているエチジウム、9-アミノクマリン、アクリジンオレンジ、プロフラビン、エリブチジン、3, 5, 6, 8-テトラメチル-N-メチルフェナンスロリ

ニウム、2-ヒドロキシエタンチオレート-2, 2', 2"-ターピリジンプラチナ (I I)、ドーノアイシン、アクチノマイシン、クマリンなどのクマリン誘導体、フルオレセインなどのフルオレセイン誘導体、ローダミンなどのローダミン誘導体、オキサジンパークロレイトなどのオキサジン誘導体、3, 3'-ジエチルチアジカルボシアニンアイオダイド、3, 3'-ジエチルチアトリカルボシアニンパークロレイトなどのシアニン誘導体などであるが、これらに限定されるものではない。これらの色素はDNAに挿入または結合することでDNA層のキャリア輸送能を改善し、或いは発光を期待することが出来る。

【0053】これらの機能分子のDNAへの導入は、DNAまたはDNA誘導体を機能分子の溶液に浸漬することによりなされる。この操作によって機能分子のDNAの二重らせん構造へのインターカレーション（挿入）、あるいは誘導体化に用いた第四級アンモニウム塩に含まれる疎水性基への吸着 またはイオン交換（結合）が起こる。また、DNAにまず対象となる機能分子を先にインターカレーションさせたものを更に誘導体化することも可能である。

【0054】本発明におけるDNA層は、溶液加工または熔融加工によって製造することが出来る。溶液加工の場合にはDNA誘導体をエタノール、クロロホルム、メチルエチルケトンなどの適切な溶媒に溶解した溶液にフォトレジスト処理の為に半導体産業で一般的に用いられているスピンコーティング法或いはキャスト法を適用する事によって導電性基板にDNA誘導体の薄膜を付与することが出来る。この時使用される溶媒は、DNA誘導体の適切な溶液が得られれば良く、特に限定されない。

【0055】導電性基板上へのDNA誘導体薄膜の付与後の層に、さらに熱、磁界、電界などを加え、DNA誘導体の配向を制御することにより、素子性能をコントロールすることが可能である。

【0056】また、事前に他の基板上にキャストして得られたDNA誘導体薄膜を剥離し、再度導電性基板上に熱により接着したり、或いは、DNA誘導体薄膜を延伸処理した後、導電性基板上に接着することにより付与することもできる。

【0057】本発明のDNA層の厚さは、5 nmから15  $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは15 nmから10  $\mu$ mの範囲であり、実質的に均一であることが望ましい。厚さが薄すぎると電子とホールの結合率が少なく発光効率が低下し、逆に厚すぎるとキャリア移動度が低下し発光効率が低下するという問題が生じる。また、このDNA層は1 eVから3.5 eVの範囲で半導体ギャップを有していることが望ましい。

【0058】本発明の有機EL素子には必要に応じてドーピング材料を加えることができる。ドーピング材料と

しては4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)4H-ピラン、ルブレナなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0059】また、導電性高分子を使用することも可能である。導電性高分子の例としてはポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン)、ポリパラフェニレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0061】測定装置

##### 1. 電圧-電流特性

横河電機社製PROGRAMMABLE DC SOURCE 7651にて電圧を測定。

KEITHLEY社製 2000 MULTIMETERにて電流を測定。

##### 2. 電圧-発光量

浜松ホトニクス社製フォトダイオードにて検出し、KEITHLEY社製 2000 MULTIMETERで電流へ置換して行った。

##### 3. 発光スペクトル

アクトン社製分光器320i

CCDカメラ: Princeton Instrument IMAX512

【0062】(実施例1) 20 mM DNA/bp (塩基対) (SIGMA社製、分子量20 kbp以上) 水溶液と、40 mM hexadecyltrimethyl ammonium chloride (CTMA; 和光純薬社製) 水溶液を室温にて等量混合反応させ、20 mmolのDNA-CTMA複合体の沈殿を得た。沈殿を濾取、水洗し、未反応のDNA及び界面活性剤を除去した後、乾燥しDNA-CTMA複合体を得た。

【0063】以下に素子の作製手順を説明する。ガラス基板上にITOをスパッタリングによって150 nmに成膜し、陽極とした。その上にホール輸送層として銅フタロシアニン(CuPc; Aldrich社製)を厚さ20 nmに真空蒸着し、更に5 mM DNA-CTMA/bpエタノール溶液をスピンコートし、得られた素子を50℃にて3時間真空乾燥して厚さ50 nmのDNA層を得た。次にトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(Alq3; 東京化成製)を真空蒸着により厚さ30 nmに積層し、その上に陰極としてマグネシウム・銀膜を真空蒸着法を用いて50 nmの厚さに形成した。素子は陽極/ホール輸送層/DNA-CTMA層/発光層/陰極より構成されている。

【0064】図2にITOを正極とする順バイアスをかけた場合の素子の電圧-電流特性を示す。また図3は電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性)を示した。

【0065】(実施例2) 実施例1にて得られたDNA-CTMA複合体の10mMエタノール溶液に、10mMローダミン6G(R6G; Aldrich社製)/エタノール溶液を等量加え、室温にて30分間振盪し、5mM DNA-CTMA-R6G溶液を得た。素子は、陽極/ホール輸送層/DNA-CTMA-R6G層/発光層/陰極により構成されている。

【0066】以下に本素子の作製手順を説明する。実施例1と同様にして、ITO及び銅フタロシアニン(CuPc; Aldrich社製)を積層した素子に、上記の如く調製したDNA-CTMA-R6G溶液をスピコートする事によりDNA層を積層した。得られた素子を50℃にて3時間真空乾燥し、厚さ50nmのDNA層を得た。更にトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(東京化成製)を真空蒸着により厚さ30nmに積層し、その上に陰極としてマグネシウム・銀膜を真空蒸着法を用いて形成した。この素子の電圧-電流特性及び電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性)発光をそれぞれ図4及び図5に示した。その結果、本実施例における電圧-電流特性及び電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性)は、ローダミン6GをDNAに挿入することにより、DNA単体の場合或いは比較例1のポリビニルカルバゾールの場合よりも増強された事が解る。

【0067】また、この素子の発光スペクトルを検出した結果を図6に示した。この結果、発光スペクトルはAlq3のものであり、本素子において発光をしているのは、DNAに挿入されているローダミン6Gではなく、発光層であるAlq3であることが解る。

【0068】(実施例3) 実施例1にて得られたDNA-CTMA複合体5mmol、Ethidium Bromide(EtBr; Aldrich社製)300μmolをクロロホルム/エタノール(4/1)に加え、5mM DNA-CTMA-EtBr溶液を得た。素子は、陽極/ホール輸送層/DNA-CTMA-EtBr層/発光層/陰極により構成されている。

【0069】以下に本素子の作製手順を説明する。実施例1と同様にして、ITO及び銅フタロシアニン(CuPc; Aldrich社製)を積層した素子に、上記の如く調製したDNA-CTMA-EtBr溶液をスピコートする事によりDNA層を積層した。得られた素子を50℃にて3時間真空乾燥し、厚さ50nmのDNA層とした。更にトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(東京化成製)を真空蒸着により厚さ30nmに積層した。次にその上に陰極としてマグネシウム・銀膜を真空蒸着法を用いて形成した。この素子の電圧-電流

特性及び電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性)をそれぞれ図7及び図8に示した。その結果、本実施例における電圧-電流特性及び電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性は、EtBrをDNAに挿入することにより、DNA単体の場合或いは比較例1のポリビニルカルバゾールの場合よりも増強された事が解る。また、この素子の発光スペクトルを測定した結果、Alq3の発光とともに、610nmのEtBrの発光も観測された。即ち、発光層のみではなく、DNA層からも発光していることが確認された。

【0070】(実施例4) 実施例1にて得られたDNA-CTMA複合体5mg、トリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(東京化成製)3mg、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD; Aldrich社製)2mg、クマリン6(C6; Aldrich社製)0.1mgをクロロホルム/エタノール混合液(4:1)に溶解し、固形分濃度1.5質量%になるように調製した。

【0071】以下に本素子の作製手順を説明する。実施例1と同様にして、ITOを積層した素子に、上記の如く調製したDNA-CTMA-Alq3-TPD-C6溶液をスピコートする事によりDNA層を積層した。得られた素子を60℃にて18時間真空乾燥し、厚さ50nmのDNA層を得た。更にその上に陰極としてマグネシウム・銀膜を真空蒸着法を用いて形成した。この素子の電圧-電流特性及び電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性)をそれぞれ図9及び図10に示した。また、発光スペクトル(図示せず)では540nmのクマリン6の発光も観測され、本素子はDNA層から発光していることが解った。

【0072】(比較例1) 実施例2のDNA層をポリビニルカルバゾール層(PVK層)に変え、実施例2と同様に素子を以下のように作製した。ガラス基板上にITOをスパッタリングによって150nmに成膜し、陽極とした。その上にホール輸送層として銅フタロシアニン(CuPc; Aldrich社製)を厚さ20nmに真空蒸着し、更にポリビニルカルバゾール(PVK; Aldrich社製)クロロホルム溶液をスピコートし、得られた素子を50℃にて3時間真空乾燥して厚さ50nmのPVK層を得た。次にトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(Alq3; 東京化成製)を真空蒸着により厚さ30nmに積層し、その上に陰極としてマグネシウム・銀膜を真空蒸着法を用いて50nmの厚さに形成した。図11にITOを正極とする順バイアスをかけた場合の素子の電圧-電流特性を示す。また図12は電圧に対する発光量の変化(電圧-発光量特性)を示す。

【0073】

【発明の効果】 本発明のDNAおよび/またはDNA誘

導体を含有する薄膜層を有する有機EL素子は半導体特性及びエレクトロルミネッセンスを示し、発光効率を向上させる新しい素子を提供する。また、DNA またはDNA誘導体に色素、キャリア、キャリアブロックなどの機能分子を結合 または挿入することで有機EL素子に種々の機能を付与することが可能になる。

【0074】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子構造の一例を示す。

【図2】実施例1における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流特性を示す。

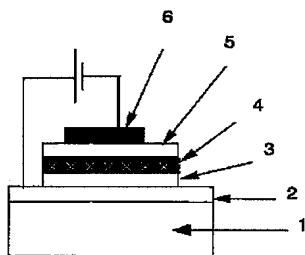
【図3】実施例1における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-発光量特性を示す。

【図4】実施例2における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流特性を示す。

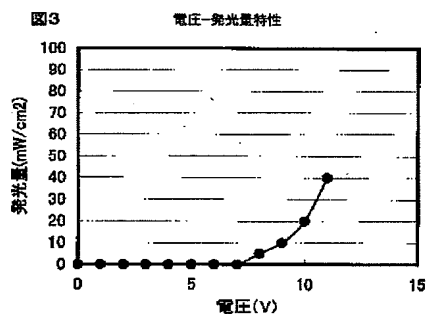
【図5】実施例2における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-発光量特性を示す。

【図6】実施例2における有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを示す。

【図1】



【図3】



\*【図7】実施例3における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流特性を示す。

【図8】実施例3における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-発光量特性を示す。

【図9】実施例4における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流特性を示す。

【図10】実施例4における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-発光量特性を示す。

【図11】比較例1における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流特性を示す。

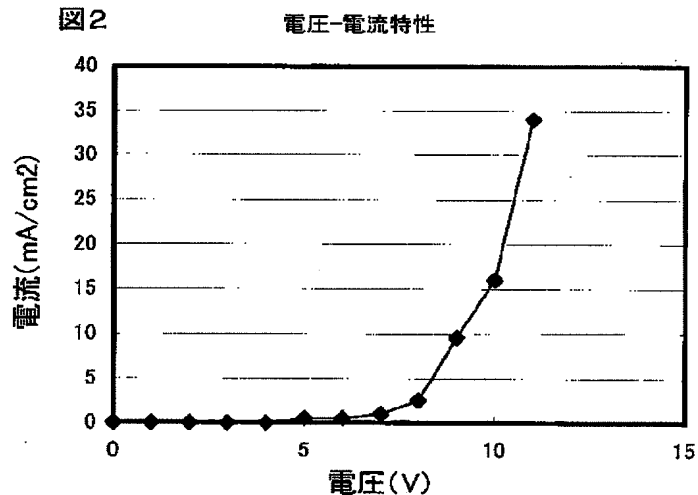
【図12】比較例1における有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-発光量特性を示す。

【0075】

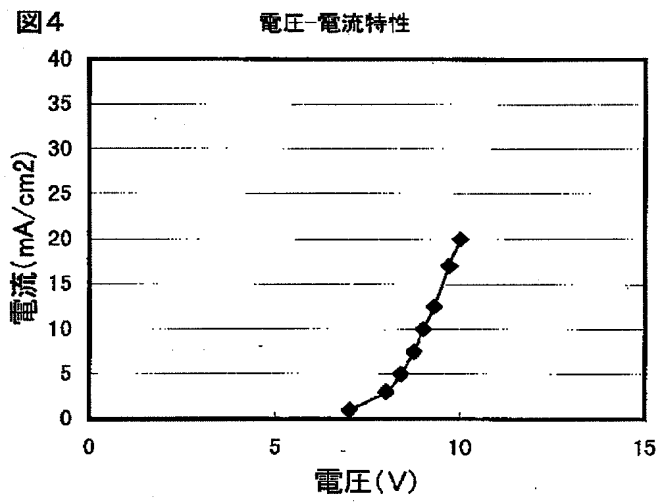
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3 ホール輸送層
- 4 DNA層
- 5 発光層
- 6 陰極

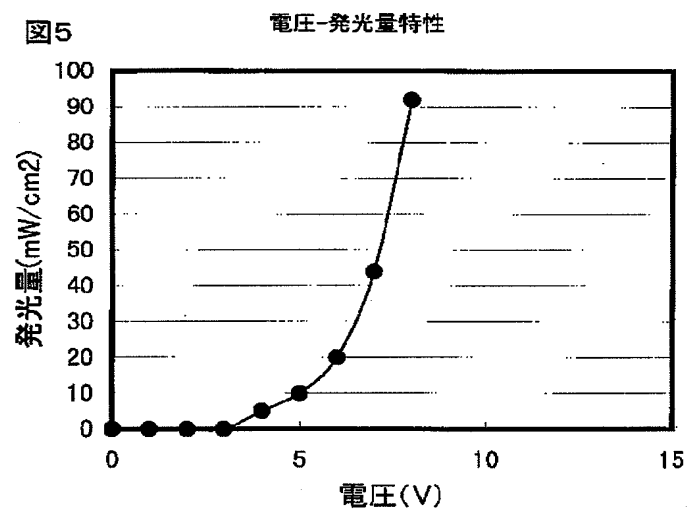
【図2】



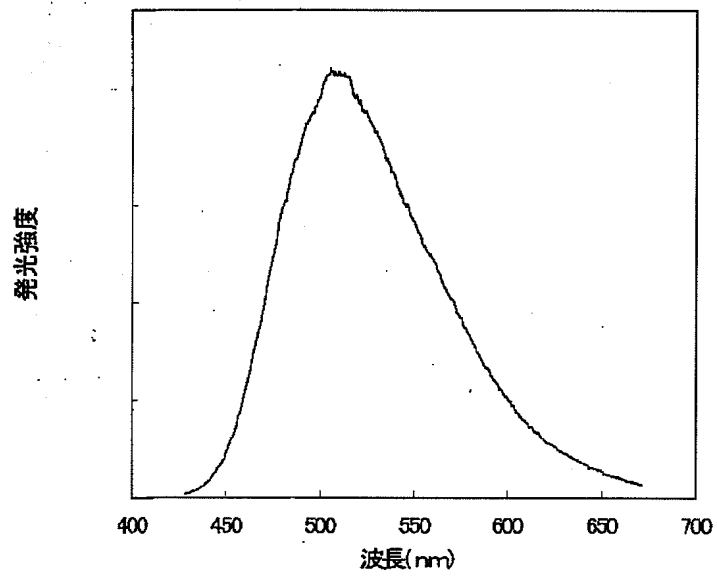
【図4】



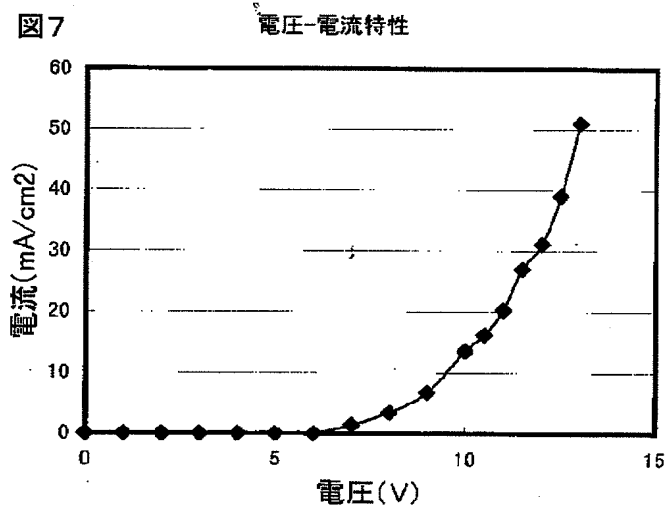
【図5】



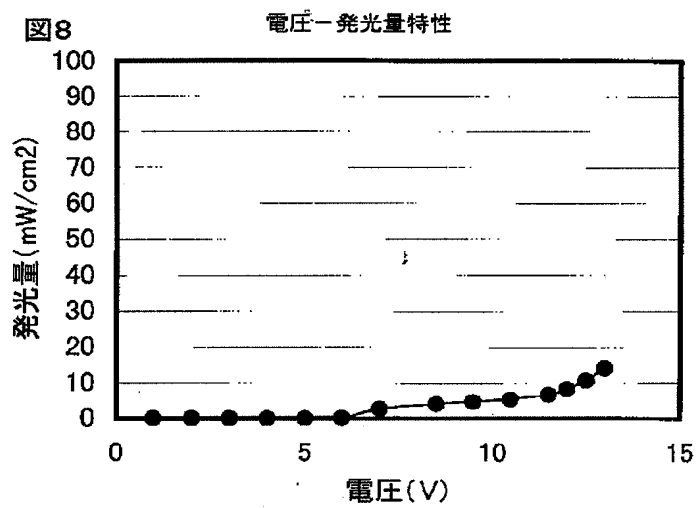
【図6】



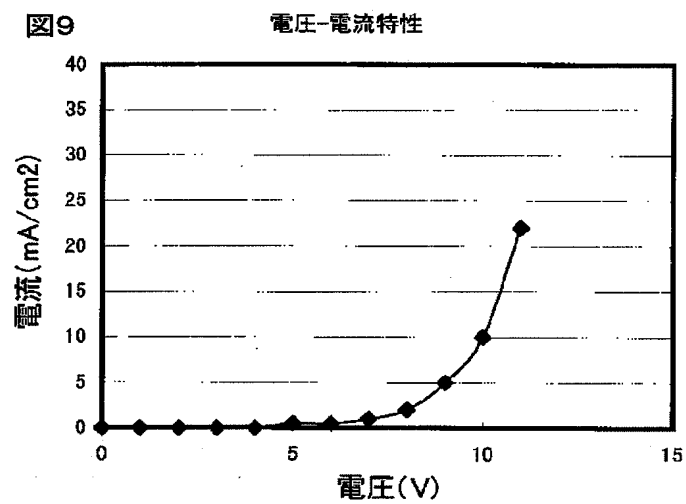
【図7】



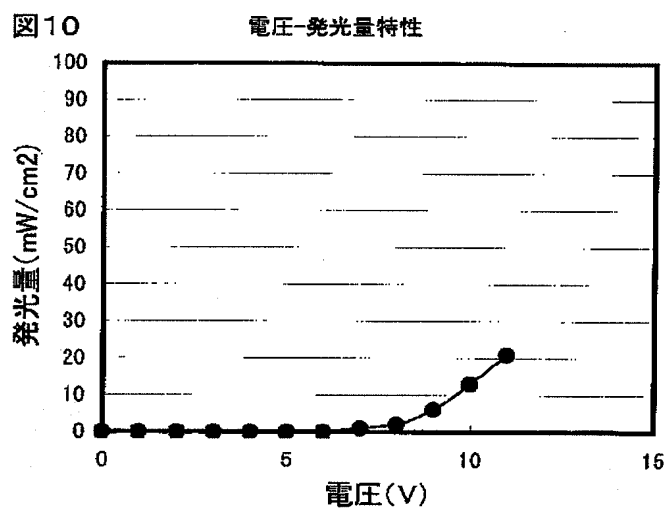
【図 8】



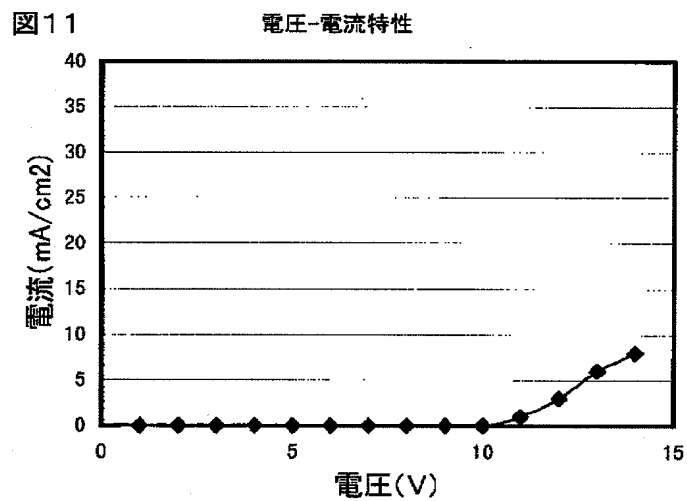
【図 9】



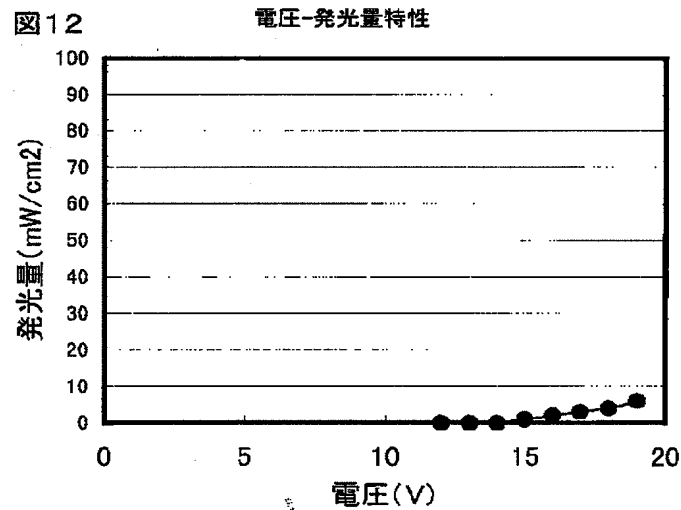
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup> H 0 5 B 33/22	識別記号	F I H 0 5 B 33/22	テーマコード (参考) D
(72)発明者 室伏 克己 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社総合研究所川崎研究室内		(72)発明者 伊藤 直子 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内	
(72)発明者 細田 喜一 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内		(72)発明者 白根 浩朗 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内	
		Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 CA01 CB01 DA01 DB03 DC00 EB00	